ÜBER
VANADINMETALL.

VON

HERMANN MANZ

AUS

MÜNCHEN.

ÜBER
VANADINMETALL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT, SEKTION II

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

ZU

MÜNCHEN

EINGEREICHT AM 7. NOVEMBER 1912

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

HERMANN MANZ

AUS

MÜNCHEN.

Druck von Franz X. Seitz, München.

Meinen Eltern!

Die folgende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Professor Dr. phil. Wilhelm Prandtl, der mir auch bei der Ausführung in liebenswürdigster Weise mit seinem Rat zur Seite stand.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer und Herrn Professor Dr. phil. Wilhelm Prandtl für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

I. Teil.

Das Vanadin und seine Stellung in der Technik.

Der enorme Aufschwung, den die Elektrometallurgie in den letzten 25 Jahren genommen, hat ausserordentlich befruchtend gewirkt auf jene Reihe von Sonderuntersuchungen, die sich mit der Chemie und der praktischen Verwertung der sogenannten seltenen Metalle befassten. Während der härtende Einfluss von Metallen wie Mangan, Nickel, Chrom auf Stahl längst bekannt und schon in ausgedehntem Massstabe technische Verwendung gefunden hatte, hat sich die systematische Forschung erst viel später den Elementen Wolfram, Molybdän, Vanadin, Titan und Uran zugewandt und die erforderliche Grundlage geschaffen für ihre gewerbliche Ausnützung, die der Stahlindustrie durch eine Menge neuer Zusatzmetalle weitere Ausdehnung ermöglichte. In jüngster Zeit hat sich von den Spezialstählen der Vanadinstahl den ihm gebührenden Platz errungen und damit ist mit einem Schlage das Vanadin selbst von einem in den wenigsten Versuchslaboratorien gekannten Elemente zu einem in Form des Ferrovanadiums allgemein gehandelten Produkte geworden.

Obgleich der günstige Einfluss des Vanadins auf Eisen schon 1863 durch die Beobachtungen von Levis Thomson bekannt geworden und man die guten Eigenschaften des schwedischen Eisens einem geringen Gehalte an Vanadin zuschrieb, hat doch das Vanadin zuerst in die organische Technik Eingang gefunden und ist seit 1875 in die Anilin-

schwarzfärberei eingeführt worden. Den Weg in die Metallurgie hat ihm erst Moissan geebnet, der sich 1895 erstmals mit der Herstellung von Vanadinlegierungen (Ferrovanadium, Aluminiumvanadium, Cuprovanadium) befasst hat. Bei den damaligen geringen Vorräten und unerschwinglichen Preisen hätten seine Ergebnisse wohl nie praktische Bedeutung erlangt, wenn nicht um 1905 in Amerika ausgedehnte und leicht zugängliche Erzlager entdeckt worden wären, die für eine ausgiebige Versorgung der Industrie Gewähr leisten konnten. Von da an hat sich dann rasch das Interesse der Eisenindustrie dem neuen Element zugewendet, die heute bis auf einen geringfügigen Rest die gesamte Produktion abnimmt. Die wissenschaftliche Grundlage auf diesem Gebiete ist, abgesehen von Guillet[1]), hauptsächlich durch die Arbeiten englischer Forscher Arnold[2]), Kent Smith[3]) u. a.[4]) geschaffen worden, während die technischen Fragen[5]) fast durchweg in Amerika gelöst worden sind. Für die Bedeutung, die man drüben der Sache beimisst, ist kennzeichnend nicht so sehr die mit dem Jahre 1905 einsetzende Fülle von Veröffentlichungen, als vielleicht der Umstand, dass die American Vanadium Company in Pittsburg seit April 1911 monatlich erscheinende Mitteilungen, die »American Vanadium facts« herausgibt, deren Inhalt in Form von Referaten in alle grösseren technischen Zeitschriften Eingang findet.

Nach den neuesten Ansichten spielt das Vanadin im Stahl eine fast ebenso einflussreiche Rolle wie der Kohlenstoff, es wirkt einerseits energisch desoxydierend, besitzt aber anderer-

---

[1]) L. Guillet: Compt. rend. **138** (1904) 367, **139** (1904) 407; Journ. Iron. and Steel Inst. 1906 I 1, 30, 70; Rev. de Met. I 525, II 870, IV 775.

[2]) Arnold: The Engineer 1912 I 514.

[3]) Kent Smith: Journ. Soc. Chem. Ind. **24** 291, Iron Age 1907 II 1661, Am. Mach. XXX (1907) II 87.

[4]) Allgemein orientierende Abhandlungen siehe: Neumann, Stahl und Eisen **31** (1911) 1731; McWilliam and E. Barnes: Journ. Iron Steel Inst. **83** (1911) 294; Dierfeld: Dingl. Pol. Journ. **92** (1911) 481; Pütz, Met. **3** 635; Turner: Iron Age 1908 II 53; Haenig: Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56** 177.

[5]) E. F. Lake: Am. Mach. 1907 I 632, 1907 II 153, 1908 I 532; Ed. Stafford: Am. Mach. 1906 II 469.

seits die Fähigkeit rascher als jedes andere Element, mit Ausnahme von Kohlenstoff, das innere Gefüge derart zu verändern, dass trotz schneller Erhöhung der Bruchfestigkeit und Elastizitätsgrenze, weder die Dehnung noch die Striktion erheblich vermindert werden. Zur Erreichung des ersten Zieles, der Verschlackung der dem Eisen anhaftenden Reste von Sauerstoff und Stickstoff, die einen dichten Guss beeinträchtigen würden, genügt ein Zusatz von 0,07—0,10% des Stahlgewichtes; dieser »Verlust im Zusatz« muss notwendigerweise in Kauf genommen werden, obwohl man heute weitaus billigere Desoxydationsmittel von gleicher Güte zur Verfügung hat. Der zweite eigentliche Grund für die Einführung, die Veredelung des Stahls, deren Zweckmässigkeit nach jahrelangen Kontroversen[1]) nun allgemein anerkannt wird, ist bereits mit einem Gehalte von 0,7—1,0% Vanadin im Maximum erreicht. Die folgende Tabelle[2]) enthält einige Zahlen, um die Ueberlegenheit des Vanadinstahles gegenüber dem einfachen Kohlenstoffstahl zu dokumentieren:

Material	Elastizitätsgrenze kgqmm	Festigkeit kgqmm
Weicher Kohlenstoffstahl gekohlt .	23,9	42,4
Weicher Stahl	32,6	43,6
Derselbe mit 0,5% V.	52,0	66,0
Derselbe mit 1,0% V.	78,7	79,0

Indes hat der reine Vanadinstahl trotz der auf ihn in Amerika gesetzten, etwas hoch gespannten Erwartungen bis heute keine technische Bedeutung erlangt, da das technische Ferrovanadium nicht in dem Zustande wünschenswerter Reinheit geliefert wird, der mit steigendem Gehalt des Stahles an Kohlenstoff notwendig werdende Zusatz grösserer Mengen Vanadin zu kostspielig ist und endlich die Herstellung und unumgängliche thermische Behandlung des Stahles einige Schwierigkeiten bietet. Man legt heute das Hauptgewicht auf die Fabrikation quaternärer oder noch komplexerer

[1]) Als Vertreter der Gegenpartei vergl. G. Auchy: Iron Age **82** (1908) 1357, (1909) I 238, II 339, Journ. Ind. Eng. Chem. 1909 455.

[2]) Haenig: Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1908 **56** 196.

Legierungen wie von Chromvanadinstählen, die im Handel meist unter der Flagge Vanadinstahl segeln, nachdem man auf diesem Wege mit geringen Zusätzen von höchstens 0,25% Vanadin Konstruktionsmaterial von höchster Leistungsfähigkeit in bezug auf statische und dynamische Beanspruchung herzustellen gelernt hat. Der Vanadinzusatz behebt die grosse Naturhärte des Chromstahls und ermöglicht dessen Bearbeitung; ein weiterer Vorzug ist in seinem geringen spezifischen Gewichte begründet, das ihn zur Verwendung im Automobil- und Luftschiffbau hervorragend geeignet erscheinen lässt. Der wirtschaftliche Vorteil der Verwendung von Vanadinstahl liegt darin, dass sich derselbe infolge der ihm eigenen Zähigkeit sehr langsam abnützt und so das geeignete Material für Werkzeugstahl abgibt. Die grosse Tabelle möge einerseits über die chemische Zusammensetzung der gebräuchlichsten Typen orientieren, andererseits enthält sie einige ziffernmässige Belege für die Festigkeitseigenschaften in der heute üblichen Form; an dieser Stelle seien einige praktische Beispiele eingeschaltet, um die vorzüglichen Qualitäten der Vanadinspezialstähle darzutun.

So wiesen zwei Vorderfedern eines Motorwagens aus Vanadinstahl, der gegen eine Steinmauer rannte und vollständig zertrümmert wurde, nur geringfügige Verbiegungen, aber keine Spur von Bruch oder Riss auf. Ein Vanadinstahlrohrschneider wurde erst nach dem Schneiden von 3627 Rohren unbrauchbar, während nach Versuchen derselben Verwaltung mit Werkzeugen aus anderen Stahlsorten noch nicht 1000 Stück geschnitten werden konnten. Ein Sägeblatt aus Vanadinstahl wurde zu engem Durchmesser aufgewickelt und 30 Tage lang in dieser Lage belassen; als es nach dieser Zeit gelöst wurde, kehrte es zu völlig ebener Lage zurück.

Nach den günstigen Ergebnissen vergleichender Versuche, die von der Carnegie Steel Company an 50,8 mm starken Platten aus gutem Nickelstahl und Vanadinstahl angestellt wurden, hat sich die amerikanische Regierung veranlasst gesehen, die vertraglichen Ansprüche an Kriegsmaterial nicht unbeträchtlich zu erhöhen; während die

Nickelplatte in allen Fällen glatt durchgeschlagen wurde, vermochte ein Geschoss von gleichem Kaliber unter den nämlichen Umständen in die Vanadinstahlplatte nur 1,6 mm, bei einer Steigerung der Geschwindigkeit um 80% nur 19,0 mm weit einzudringen. Für uns Deutsche ist nicht ohne Interesse, dass sich der Vanadinstahl auch das Vertrauen der amerikanischen Marinebehörden errungen hat und die im Jahre 1909 auf Stapel gelegten Dreadnoughts mit Deck- und Panzerplatten aus Vanadinstahl ausgerüstet wurden, womit zum ersten Male mit der bisherigen Gewohnheit, diese Teile von Krupp zu beziehen, gebrochen wurde.

Die Erfolge der Stahlindustrie haben dann auch die Giessereien zu Versuchen ermutigt und man hat dem Gusseisen durch Zusätze von 0,10—0,12% Vanadin wertvolle Eigenschaften verleihen können.[1])

Beispielsweise hat die American Locomotive Company Lokomotiven mit Zylindern aus Vanadingusseisen ausgerüstet; als die Maschinen nach 2 Jahren zurückkamen, hatten sie 360000 km zurückgelegt, aber die Zylinder zeigten nur mit dem Mikrometer nachweisbare Abnützung, während an Zylindern aus gewöhnlichem Gusseisen schon nach 160000 km Fahrt Abnützungen bis zu 0,8 mm festgestellt werden konnten.

Auch Kupfer und Aluminium werden durch einen mässigen Gehalt an Vanadin in ihren Festigkeitseigenschaften günstig beeinflusst, man hat Vanadinbronze als Surrogat für Gold, Nickelvanadin als Ersatz für Platin vorgeschlagen; indes ist die praktische Verwertung derartiger Legierungen infolge der Schwierigkeiten, sie kohle-, eisen- und aluminiumfrei herzustellen, noch nicht weit über das Versuchsstadium hinaus gediehen.[2])

Da das Vanadin selbst infolge seines hohen Schmelz-

---

[1]) R. Moldenke: Zeitschr. f. angew. Chem. 1908 1459; L. Noris: Iron Age 1910 II 261; Met. Chem. Eng. 9 361; Hatfield: Journ. Iron and Steel Inst. 83 (1911) 318.

[2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen (1910) 58 201; Chem. Ztg. Rep. 1911 600; Mon. Scient. 1912, 342.

Stahl	Wärmebehandlung	Analyse %				
		C	Mn	Cr	Ni	V
Milder Vanadinstahl	geglüht	0,11	0,31	—	—	0,19
Mild. Kohlenstoffstahl	„	0,18	0,40	—	—	—
„ „	ölgetemp. 900/425	0,18	0,40	—	—	—
Kohlenstoffschmiedestahl	geglüht	0,26	0,28	—	—	—
Kohlenstoffschmiedestahl	ölgetemp. 900/550	0,26	0,28	—	—	—
Vanadinstahl, Einsatz geh.	geglüht	0,15	0,25	0,30	—	0,12
Chrom-Nickelstahl .	„	0,36	0,34	0,95	1,70	—
Chrom-Vanadin-Schmiedestahl .	„	0,26	0,50	1,00	—	0,16
Chrom-Vanadin-Federstahl . . .	„	0,40	0,77	1,22	—	0,19
Chrom-Nickel-Vanadin-Federstahl . .	„	0,30	0,27	1,51	5,45	0,09
Nickel-Vanadinstahl	„	0,24	0,72	—	3,40	0,15
Chrom-Nickelstahl .	getemp.	0,37	0,34	0,89	1,70	—
Chrom-Nickel-Vanadinstahl . .	geglüht	0,57	0,27	0,03	2,04	0,07
Kohlenstoff-Federstahl	ölgetemp. 900/450	1,00	0,30	—	—	—
Chrom-Vanadin-Federstahl . . .	„ 900/450	0,40	0,77	1,22	—	0,19
Chrom-Vanadin-Schmiedestahl . .	„ 900/550	0,30	0,50	1,00	—	0,16
Nickel-Vanadinstahl	„ 900/550	0,24	0,72	—	3,40	0,15
Chrom-Nickel-Vanadinstahl . .	„ 900/550	0,30	0,27	1,51	3,45	0,09
Chrom-Vanadin-Federstahl . . .	„ 900/550	0,40	0,77	1,22	—	0,19
Chrom-Nickelstahl .	temp.	0,36	0,34	0,95	1,70	—

Nach Dierfeld, Dinglers Polyt. Journ. 92 (1911) 481.

Elastizitätsgrenze kg/qcm	Zugfestigkeit	Dehnung %	Querschnittsverringerung %	Wechselzahl	Qualitätszahl	Bemerkungen
2258	3808	44,0	60,1	1111	150	Martin
2762	4245	35,0	62,6	871	150	„
3177	4902	33,0	64,0	777	158	
3011	4329	34,0	63,4	1415	270	bes. ausgesucht
3656	5412	28,0	65,3	1175	280	
3135	—	45,0	69,0	1958	423	Zahnradstahl
3156	5696	42,0	68,5	978	265	Tiegel
4334	6503	25,0	57,3	1608	339	Bas. Martin. Typ. A
4726	7042	26,0	61,7	1406	410	Tiegel. Typ. D
4840	6782	28,5	68,5	507	168	Bas. Martin. Autostahl
5548	6979	25,0	64,0	798	283	Bas. Martin
6026	7189	22,0	63,8	702	270	Tiegel
6660	9037	21,0	59,8	983	326	Tiegel
7070	8041	9,5	16,1	561	64	Martin
13671	14595	10,0	36,3	480	258	Sauer Martin. Typ. D
9912	10623	16,0	56,2	717	399	Bas. Martin
9093	9422	18,0	64,8	626	369	Bas. Martin. Typ. A
10661	11093	17,0	58,9	487	306	Tiegel. Autostahl
12838	13132	14,0	50,6	634	412	„ Type D
9415	10521	15,5	53,5	579	292	„

punktes (etwa 1700°) für die Eisenindustrie nicht in Frage kommen kann, gelangt es in die Hände des Hüttenmannes allein in Form des Ferrovanadiums, der zwischen 1340° und 1400° schmelzenden Legierung von 1 Teil Vanadin mit 2 Teilen Eisen, deren Verwendung gegenüber dem reinen Metall auch den Vorteil geringerer Oxydationsverluste bietet. Die Zusammensetzung eines typischen Ferrovanadiums, wie es beispielsweise die Vanadium Alloys Company auf ihren Werken in Newmire, Colorado, herstellt, ist

27,5% V, 1,8% C, 0,44% Si, 0,06% P.

Der Vanadingehalt, der die Grundlage für die Preisberechnung gibt, schwankt im allgemeinen zwischen 20 und 55% V, jedoch werden die hochprozentigen Sorten nicht gerne verwendet. Für besondere Zwecke, wo leichteste Schmelzbarkeit wünschenswert erscheint, wird auch ein auf aluminothermischem Wege hergestelltes Silicoferrovanadium, eine Legierung von 35,5% V, 10 bis 16% Si, 6 bis 10% Mn, 2 bis 5% Al geliefert. Da heute der grösste Teil des produzierten Ferrovanadiums durch Reduktion oxydischer Einsätze mit Kohle im elektrischen Ofen hergestellt wird, enthält das technische Ferrovanadium zwischen 1,5 bis 6% meist nicht weniger wie 2% Kohlenstoff. Dieser Umstand ist für die Herstellung eines ternären Vanadinstahles von ausschlaggebender Bedeutung, da für je 1% Kohlenstoff zirka 4,25% Vanadin in Form eines Vanadinkarbides verloren gehen, das sich mit dem flüssigen Eisen nicht zu legieren vermag und infolge seines hohen Schmelzpunktes starke Neigung zur Saigerung zeigt. Der grösste Teil steigt an die Oberfläche des Metallbades, der kleinere im Stahl verteilt bleibende trägt nur zur Erhöhung der Härte bei. Die Darstellung des Ferrovanadiums nach dem Goldschmidtschen Verfahren, das ein kohlenstoffreies und durchaus gleichmässiges Ferrovanadium zu liefern vermag, spielt infolge der Unwirtschaftlichkeit der Produktion von Eisen mit Hilfe von Aluminium nur eine untergeordnete Rolle, es dürfte aber dieser Nachteil wegfallen, sobald man nicht mehr auf geringgradiges Ferrovanadium, sondern auf hochwertiges Vanadinmetall hinarbeitete. Der späteren für den Hüttenmann wün-

schenswerten Legierung mit Eisen dürfte bei der Entwickelung der elektrischen Oefen eine technische Schwierigkeit nicht entgegenstehen.

Obgleich das Vanadin in kleinen Mengen weit verbreitet ist, hat es seit seiner ersten Entdeckung mehr als 100 Jahre gedauert, bis man ausgiebige Lagerstätten kennen gelernt hat, und es mussten zu der Gewinnung des notwendigen Materials früher die dürftigsten Quellen in Anspruch genommen werden. So extrahierte Czudnowicz (1864) einen Brauneisenstein unbekannter Herkunft, der ihm 0,1% Ausbeute in Form von V_2O_5 lieferte. Das Vanadin Roscoe's stammte aus einem Sandstein mit 1% Kobalt aus der Grube Mottram in Cheshire in England; die Kalkrückstände von der Aufarbeitung dieses Erzes, das 2% Vanadin enthielt, kamen von 1868 bis Anfang der neunziger Jahre für die Vanadingewinnung in Betracht. Seit 1882 spielte noch die Produktion des Stahlwerkes Le Creuzot eine Rolle, aus dessen basischen 1% V enthaltenden Schlacken im Jahre 1902 75 Tonnen V_2O_5 gewonnen wurden. 1899 wurden dann die Vanadinitlager der spanischen Provinz Estremadura entdeckt und aus den hierher stammenden Konzentraten mit höchstens 14% V_2O_5 wurde bis 1906 der Bedarf an Vanadin befriedigt.

Heute besitzen von den Vanadinerzen[1]) praktisches, nicht nur mineralogisches Interesse der Descloizit bezw. der damit verwandte Ramirit, der Vanadinit, der Carnotit, Roscoelith und der Patronit. In grossem Masstabe abgebaut werden seit 1906 der in Colorado und Utah vorkommende Roscoelith, ein Muscowit mit 3,7 bis 5,7% V_2O_3 und der ihn vielfach begleitende Carnotit $(CaK_2)(UO_2)_2(VO_4)_2$, bezw. dessen Verwitterungsprodukte, sowie das heute wichtigste Vanadinerz der Patronit[2]) von Minasragra in Peru, ein unreines Vanadinsulfid VS_3, das in grössten Mengen gewonnen werden kann und bereits 75% des Weltbedarfs deckt. Sein Einfluss

[1]) Katzer, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, **57** (1909) 411; Ede, Min. Journ. 86 (1909) 419; Brady, Mines and Minerals **32** (1911) 106; Curran, Eng. Min. Journ. **93** (1912) 1093.

[2]) Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. **29** 1019; Hewitt, Eng. Min. Journ. **82** 386.

insbesondere auf die Preisreduktion des Vanadins ist darin begründet, dass das Vorkommen im Tagbau ohne Schwierigkeit ausgebeutet und aus dem rohen schon 39,8% VS_3 enthaltenden Erz durch freies Brennen ein Konzentrat mit 58,1% V_2O_5 erhalten werden kann. Technische Verwendung finden daneben noch die Vanadinitlager von Arizona, sowie der in Mexiko bei Charcas im Staate San Luis Potosi vorkommende Ramirit[1]), ein Bleizinkvanadat, das meist nach Frankreich ausgeführt wird.

Regelmässige statistische Angaben über die Produktion liegen einzig von Amerika vor. So betrug nach den Feststellungen des Washingtoner Bergamtes[2]) die Produktion an Uran- und Vanadinerz, nämlich Carnotit

im Jahre		im Wert von
1901	375 Sh. t. (= 340,2 t)	. . . . . (. . . . .)
1902	381 „ (= 345,6 t)	48 125 $ (= 202 400 Mk.)
1903	30 „ (= 27,2 t)	5 625 „ (= 23 600 „)
1904	44,5 „ (= 40,4 t)	10 600 „ (= 44 600 „)
1905	4 „ (= 3,6 t)	375 „ (= 1 580 „)

Trotz des steigenden Verbrauchs an Vanadin scheint die Produktion abzunehmen; dieser Widerspruch findet seine Erklärung darin, dass die in Betracht kommenden Firmen es für besser hielten, ihre Produktion überhaupt nicht, oder nicht unter näherer Bezeichnung anzumelden.

Als im Jahre 1906 ein grosser Aufschwung eintrat, versagten auch diese Angaben, da sich der gesamte Handel alsbald in Händen zweier grosser Gesellschaften befand, die aus Geschäftsinteresse jede Auskunft über den Import und die heimische Produktion verweigerten. Private Mitteilungen schätzen den Export Perus vom Jahre 1909 auf 1928 Sh. t. (= 1832 t) mit 482 Sh. t. (= 437 t) Vanadin im Werte von 243 140 $ (= 1 023 000 Mk.) und den jährlichen (1911) Verbrauch an Vanadin in den Vereinigten Staaten[3]) zu 250 000 Pfund entsprechend 1134 metrischen Tonnen.

---

[1]) U. St. Geol. Surv. Min. Res. 1904 344.

[2]) U. St. Geol. Surv. Min. Res. 1902 u. ff.

[3]) Engineering 1911.

Die Produktion an Vanadinstahl ist von 800 t im Jahre 1906 auf 9049 t im Jahre 1910 gestiegen, nach der Statistik der American Iron and Steel Association[1]) im Vergleich zu den übrigen Spezialstählen freilich nicht bedeutend.

Produktion von Spezialstählen 1910:

Titanstahl	326316	longtons
Nickelstahl	106707	„
Nickelchromstahl	52021	„
Chromstahl	23550	„
Manganstahl	19360	„
Vanadinstahl	9049	„
Sonstige Speziallegierungen .	30816	„

Indes scheinen obige Zahlen gegenüber kommerziellen Einflüssen nicht unzugänglich gewesen zu sein, denn George Lees[2]) weist auf ganz überzeugende Weise nach, dass die derzeitige Produktion zum mindesten mit 40000 t anzuschlagen sei, wahrscheinlich aber gegen 50000 t betrage, was das Aussehen der obigen Tabelle wesentlich zugunsten des Vanadins verschiebt.

Die für Vanadinerze bezahlten Preise sind stark von wechselnden Verhältnissen, der Zusammensetzung und dem Vanadingehalt des Erzes abhängig; im allgemeinen werden für das Kilogramm V im Erz zwischen 4 und 14 Mk. bezahlt; die zur Verschiffung gelangenden Erze sollen jedoch, um die Transportkosten zu lohnen, nicht weniger wie 3% enthalten. Im Ferrovanadium ist der Preis für das Kilogramm V bereits auf 40 bis 50 Mk. gestiegen, und auf dieser Grundlage berechnet Lake, dass der Vanadinstahl fast doppelt so hoch zu stehen kommt wie gewöhnlicher Stahlguss, in dem für jenen 7, für diesen 4 Cents pro Pfund zu rechnen sind. Der Wert von Vanadinmetall ist seit dem Jahre 1900, wo er etwa das Doppelte des Goldpreises betrug, heute auf etwa den halben Silberpreis gesunken. Nach Mercks Preislisten kostete 1 g Vanadin

---

[2]) Annual Statistical Report of Am. Iron and Steel Ass. 1910.

[3]) Eng. Min. Journ. 1911 Sept. 30.

im Jahre	1874—75	37,55 Mk.
	1876—80	45,20 „
	1881—85	46,00 „
	1886—90	30,00 „
	1891—95	19,00 „
	1896—1900	5,60 „
	1911	5,50 „

Für 1 kg Ammoniummetavanadat, das heute ca. 33 Mk. kostet, mussten 1871 noch 670 Mk. bezahlt werden.

Die beiden grossen amerikanischen Firmen, neben denen die kleineren kaum in Betracht kommen, sind die Primos Chemical Co. in Primos, Colorado, und die American Vanadium Co. in Pittsburg, Pennsilvanien, welche beide unter dem Einflusse des Stahltrusts stehen. Die englische Gesellschaft, die International Vanadium Co. in Liverpool, die französischen Werke von Albertville und auch Krupp in Deutschland spielen infolge der geringen Produktion keine grosse Rolle. Einer privaten Mitteilung verdanke ich die Kenntnis, dass seit einigen Jahren auch eine russische Gesellschaft, die Ferganer Aktiengesellschaft zur Gewinnung seltener Metalle in St. Petersburg sich mit der Verarbeitung zentralasiatischer Mineralien auf Ferrovanadium befasst.

Was die Verhüttung[1]) der Erze betrifft, so wird beispielsweise der Roscoelith[2]) einer oxydierenden Röstung unter Zusatz von Soda oder Chlornatrium unterzogen, das gebildete Alkalivanadat mit Wasser ausgelaugt und aus der Lösung das Vanadin durch Zusatz von Ferrosulfat (in einigen Fällen auch von Nickel- oder Kupfersulfat) in Form von Ferrovanadat, mit kalziniert etwa 60% V_2O_5, ausgefällt. Vanadinit[3]) und die damit verwandten Erze werden durch reduzierendes Schmelzen mit Soda und Kohle zunächst vom Blei befreit, aus der oxydierten Schlacke das Vanadin auf ähnliche Weise wie oben isoliert. Ueber die Verarbeitung von Carnotit[4]) und Patronit, den beiden wichtigsten Vanadin-

[1]) Met. and Chem. Eng. 1911.
[2]) Elektrochem. and Met. Ind. **4** 195.
[3]) Compt. rend. **139** (1904) 635, 862.
[4]) Met. and. Chem. Eng. 1912 469.

mineralien, haben die betreffenden Fabriken bis heute ziemliches Dunkel zu erhalten gewusst, es ist zu vermuten, dass in Amerika mit Erfolg dazu das Chlorwasserstoffverfahren in Anwendung kommt, das auf der leichten Flüchtigkeit des Vanadins in einem Salzsäure-Luftstrom beruht. Die Reduktion der Eisenvanadate wird meist an anderen Stellen — die Kräfte des Niagarafalles werden dazu ausgenützt — vorgenommen, und zwar wird bei weitem der grössere Teil durch Kohle im elektrischen Ofen zu Ferrovanadium verschmolzen, während das Goldschmidtsche aluminothermische Verfahren nur in weit geringerem Masstabe zur Ausführung gelangt.

II. Teil.

Versuche zur Darstellung von reinem Vanadinmetall.

Reines Vanadin ist trotz der Bemühungen zahlreicher Forscher bis jetzt nicht dargestellt worden. Die Schwierigkeiten, die seiner Herstellung im Wege stehen, sind begründet einesteils in dem hohen Schmelzpunkte des Metalls, andererseits in der ausgesprochenen Neigung des Vanadins, sich mit Stickstoff, Silicium, Kohlenstoff u.s.w. zu beständigen, einer chemischen Umsetzung schwer zugänglichen Körpern zu vereinigen.

Den ersten Versuchen von Berzelius,[1]) Johnston,[2]) Safarik[3]) kann heute nur mehr historischer Wert zugesprochen werden, da die von den genannten erhaltenen und als Vanadinmetall beschriebenen Produkte niedere Oxyde, Nitride oder Silicide gewesen sind. Der erste, der annähernd reines Vanadinmetall in Händen gehabt hat, war Roscoe,[4]) der 1869 Vanadinchloride mit Wasserstoff und Natrium reduzierte und damit den bis heute einzigen Weg durch Reduktion sauerstoffreier Vanadinverbindungen zu metallischem Vanadin zu gelangen, beschritten hat.

Die Versuche der neueren Zeit haben sich alle mit der Reduktion der leichter zugänglichen Sauerstoffverbindungen beschäftigt und für deren Reduktion auch die Hilfe der

[1]) Berzelius C. B. 1831, 272.
[2]) Berzelius J. B. **12** 97.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **76** 142.
[4]) Ann. Chem. Pharm. Supplem. **7** (1869) 70.

Elektrizität in Anspruch genommen. Cowper-Coles[1]) hat vorgeschlagen, das Metall unter Einhaltung bestimmter Bedingungen aus wässeriger Lösung durch den elektrischen Strom abzuscheiden; jedoch trägt seine Methode schon äusserlich den Stempel der Unmöglichkeit und wirklich hat Wilhelm Borchers[2]) bei einer Wiederholung der Versuche keine als Metall anzusprechenden Niederschläge erhalten. Ferner beschreibt Werner von Bolton,[3]) durch Elektrolyse von Vanadintrioxyd im Vakuum gewonnenes Vanadinmetall, gibt jedoch keine chemische Analyse desselben, sondern nur eine Bestimmung des Schmelzpunktes (1680°), der allerdings mit dem neuerdings gefundenen Werte (1715°) innerhalb verhältnismässig enger Grenzen übereinstimmt. Am aussichtsreichsten erscheint das von Gin[4]) empfohlene Verfahren, Vanadin bezw. Legierungen davon durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumfluovanadat herzustellen; leider vermeiden seine Veröffentlichungen jegliche präzisen Angaben und ich habe nirgends Anhaltspunkte dafür finden können, dass seine Vorschläge praktisch verwertet werden.

Da die Vanadinoxyde durch die üblichen Reduktionsmittel, wie Kohlenstoff, Wasserstoff u.s.w. nicht zu Metall reduziert werden, stehen heute für die Wahl eines rein chemischen Verfahrens nur zwei Möglichkeiten offen: man kann die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs durch die Höchsttemperaturen des elektrischen Ofens steigern, andererseits hat Goldschmidt in den Thermitreaktionen den Weg gewiesen, die Reduktion von Oxyden mit Hilfe energiereicher Metalle, wie Aluminium, in geregelte Bahnen zu lenken. Auf dem ersten Weg, den schon Moissan[5]) angegeben, haben sich Otto Ruff und W. Martin[6]) um die Darstellung von reinem Vanadin bemüht. Sie reduzierten einerseits Vanadintrioxyd mit Aluminium unter Zusatz von Kohle, andererseits erhitzten

[1]) Chem. News. **79** 147.
[2]) W. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl. 1903 S. 498.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11** 45.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **9** 831, **13** 119.
[5]) Compt. rend. **116** 12, **122** 1297.
[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. **25** (1912) 49.

sie Gemenge von Vanadintrioxyd mit Kohlenstoff oder Vanadincarbid, VC, in Ruffs elektrischem Vakuumofen; sie erhielten teils sauerstoffhaltiges Metall mit höchstens 97,64% V, teils carbidhaltiges mit höchstens 98,85% V. Die aluminothermische Reduktion von Vanadinpentoxyd ist schon früher von Moissan,[1]) Hélouis,[2]) Goldschmidt,[3]) Koppel und Kaufmann,[4]) Vogel und Tammann,[5]) sowie Muthmann und Weiss[6]) ohne Erfolg versucht worden. W. Prandtl und B. Bleyer,[7]) die abweichend von anderen Forschern in Flusspatgefässen arbeiteten, ist es dann gelungen, bei Gegenwart von Fluorcalcium zuerst bei Anwendung von Calcium und Aluminium allein, ein Metall mit im günstigsten Falle 95% V herzustellen; der Rest zu 100 ist hier im wesentlichen Sauerstoff in Gestalt eines niederen Vanadinoxydes, das sich mit dem Vanadinmetall legiert und dadurch der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels entzieht. Das von Ruff und Martin erhaltene Metall ist nur scheinbar besser als das von Prandtl und Bleyer hergestellte, weil erstere bei der Berechnung des Vanadingehaltes die vorhandene unlösliche Schlacke (Al_2O_3), welche das ganze Metall durchsetzt, in Abzug brachten,[8]) während letztere nur den wirklich vorhandenen Vanadingehalt angeben. Carbidhaltiges Vanadin ist bei gleicher molekularer Verunreinigung natürlich höher prozentig als oxydhaltiges (VC enthält 80,95% V, VO dagegen nur 76,12% V). Die Eigenschaften des reinen Vanadins haben Ruff und Martin durch Extrapolation aus den Eigenschaften sauerstoff- und kohlenstoffhaltiger Proben erschlossen.

Meine Versuche, welche schon vor mehr als zwei Jahren begonnen wurden, bilden die unmittelbare Fortsetzung der Arbeiten von W. Prandtl und B. Bleyer; es war beabsichtigt:

[1]) Compt. Rend. **122** (1896) 1297.

[2]) Bull. Soc. Encouragem. 1896 904.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6** (1899/1900) 53; Phys. Zeitschr. **4** 196.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **45** (1905) 352.

[5]) Zeitschr. f. anorg. Ghem. **58** (1908) 73.

[6]) Ann. **337** 380; Chem. Ztg. **28** 506.

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **64** (1909) 217; Ber. **43** (1910) 2602.

[8]) Z. B. gefunden 94,71% V, 1,85% C, 3,14% Schlacke, auf schlackenfreies Material umgerechnet 98,08% V, 1,92% C.

1. die Rolle des Fluorcalciums bei der aluminothermischen Vanadingewinnung festzustellen;
2. sollte aufgeklärt werden, warum die aluminothermische Reduktion in den Händen verschiedener Forscher so wechselnde und wenig befriedigende Resultate geliefert hat;
3. sollte versucht werden, ob sich das primär erschmolzene, oxydhaltige Vanadinmetall nicht durch geeignete Zusätze — es war an Calciumhydrid oder Vanadinhydrid gedacht — vollständig desoxydieren lasse, ohne weitere Verunreinigungen aufzunehmen;
4. sollte zum Vergleich Vanadin nach Roscoe bezw. Setterberg[1]) durch Reduktion von sauerstoffreien Vanadinchloriden mit Natrium dargestellt werden.

Es kamen von vornherein nur solche Arbeitsmethoden in Betracht, welche sich ohne kostspielige Apparatur in jedem Laboratorium ausführen lassen und auch zur Darstellung grösserer Mengen Vanadin geeignet erscheinen. Wenn auch das eigentliche Ziel, die Darstellung ganz reinen Vanadins, nicht erreicht werden konnte, so hatte doch die Bearbeitung obiger Punkte einige bemerkenswerte Ergebnisse.

Die Reaktion zwischen Vanadinpentoxyd und Fluorcalcium.

Die Ursache der offenbar günstigen Wirkung, welche die Gegenwart von Fluorcalcium auf die Reduktion von Vanadinpentoxyd durch Aluminium ausübt, lässt sich teils in der Bildung eines leichter reduzierbaren Vanadinfluorides suchen, teils auch in dem Umstand, dass ein Gehalt an Fluorcalcium die Schlacke leichter schmelzbar macht. Um darüber Gewissheit zu erlangen, habe ich das Verhalten von Calciumfluorid zu Vanadinpentoxyd bei Rotglut näher untersucht. Es gelangte bei den folgenden Versuchen reines geschmolzenes und gepulvertes V_2O_5 und das Kahlbaumsche gefällte CaF_2 zur Verwendung, das zur Entfernung von Silicofluoriden

[1]) Öfvers V. Vet. Acad. Förhandl. Stockholm **39** Nr. 10, 1882.

vorher im Rösslerofen bis zum Sintern geglüht und dann wieder gepulvert worden war.

Wenn man Gemenge von Vanadinpentoxyd und Fluorcalcium im offenen Platintiegel längere Zeit auf Rotglut erhitzt, so verflüchtigt sich je nach dem angewandten Verhältnisse der Mengen von V_2O_5 und CaF_2 ein grösserer oder geringerer Teil des Vanadins. Der Gewichtsverlust, gerechnet nach Prozenten des ursprünglich vorhandenen V_2O_5, steigt von ca. 12% in der Mischung 1 CaF_2 : 1 V_2O_5 bis gegen 30% in dem Gemische 5 CaF_2 zu 1 V_2O_5, um dann bei der Verwendung eines noch grösseren Ueberschusses an Fluorcalcium langsam wieder abzunehmen. Einwandfrei liessen sich bei der einfachen Versuchsanordnung die Verluste nicht bestimmen, weil ein Teil der flüchtigen Vanadinverbindungen, offenbar eines Vanadinfluorides oder -oxyfluorides, sich unter Ablagerung von nichtflüchtigem Vanadinpentoxyd an den kälteren Stellen des Tiegels zersetzte, und ich habe deshalb darauf verzichtet, die um 2—3% schwankenden Ergebnisse der öfter wiederholten Versuche hier einzeln anzuführen. Bedeckt man nun den Tiegel mit dem Reaktionsgemenge mit einem Platindeckel oder stülpt man besser einen zweiten kleineren darüber und setzt, um die Bedeckung nicht zu heiss werden zu lassen, den unteren Tiegel in das runde Loch einer Asbestscheibe, dann findet man nach dem Erkalten an der inneren Seite prächtig glänzende, nadelförmige Kristalle sitzen, die in der Hitze dunkelbraun, nach dem Erkalten gelb, etwa wie Bleijodid, gefärbt sind. Es ergab sich in zahlreichen Versuchen, dass diese Kristalle kein Fluor enthalten, sondern aus reinem Vanadinpentoxyd bestehen; sie erleiden beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Gewichtsveränderung, schmelzen bei Rotglut, erstarren wie das gewöhnliche Vanadinpentoxyd und sind nicht flüchtig. Es bestand immerhin die Möglichkeit, dass dieses aus einer dampfförmigen Verbindung gebildete V_2O_5 eine neue Modifikation vorstellte, zumal da es bedeutend heller gefärbt war als das aus dem Schmelzflusse kristallisierte. Ich habe deshalb das so dargestellte Vanadinpentoxyd Herrn Professor von Groth zur kristallographischen

Untersuchung vorgelegt, die auf seine Veranlassung von Herrn Dr. Steinmetz ausgeführt wurde. Zum Vergleich diente eine Probe des reinsten aus dem Schmelzflusse kristallisierten Vanadinpentoxydes, das W. Prandtl und B. Bleyer zu ihren Atomgewichtsbestimmungen gedient hatte. Ich verdanke Herrn Dr. Steinmetz folgende Angaben:

»Die beiden Präparate von V_2O_5 unterscheiden sich nur durch die Plättchendicke und entsprechen nicht verschiedenen Modifikationen. Es sind rechtwinkelig umgrenzte, längliche Plättchen von sehr vollkommener Spaltbarkeit (etwa wie Glimmer); eine zweite, etwas weniger vollkommene Spaltbarkeit geht senkrecht zur ersten und parallel der längeren Kante. Parallel der kürzeren Kante geht ein Faserbruch, der aber schlecht zu erkennen ist, da die Kriställchen sich unter Umständen um 180° umbiegen lassen, bevor eine Trennung in zwei Hälften erfolgt.

Nach der Aufstellung Nordenskiölds[1]) entspricht die Ebene der vollkommensten Spaltbarkeit *a* (100), die der zweiten *b* (010), die Flächen des Faserbruches *s* (106). Die Kriställchen des fein kristallinischen Präparates zeigen häufig Zwillinge nach *g* (011), als Endflächen ebenfalls nach *g* oder *k* (013).

Berechnet nach N.	Beobachtet
$(106):(\bar{1}06) = 45^0\ 14$	ca. 44^0
$(011):(0\bar{1}1) = 87^0\ 36$	$85^0\ 20$ und ca. 88^0
$(013):(0\bar{1}3) = 35^0\ 26$	36^0

Die Ebene der optischen Achsen ist *a* (100); an den Spaltplättchen ist das Interferenzbild der Normalen zur Achsenebene gut zu beobachten.

Beim Erhitzen färben sich die Kristalle dunkel und nehmen nach dem Erkalten den ursprünglichen Farbenton wieder an; dabei findet in beiden Richtungen nicht die geringste sprunghafte Veränderung der optischen Eigenschaften statt, so dass auch diese Erscheinung nicht auf einer Umwandlung beruht, sondern auf einer starken Veränderung der Lichtabsorption mit der Temperatur.«

---

[1]) Nordenskiöld, Oefvers. K. Vet. Akad. Förhandl. Stockholm **17** 300 (1860); Pogg. Ann. **112** 160 (1861); Groth Chem. Kryst. **I** 111 (1906).

Die Sublimation von Vanadinpentoxyd beim Erhitzen eines Gemenges von Vanadinpentoxyd und Fluorcalcium an der Luft beruht anscheinend auf der intermediären Bildung eines flüchtigen Vanadinfluorides oder Oxyfluorides, das dann durch den Sauerstoff und Wasserdampf der Atmosphäre in Vanadinpentoxyd und Fluorwasserstoff zerlegt wird. Zur Isolierung dieses Fluorides erhitzte ich nun Gemenge von 1 V_2O_5 : 5 CaF_2 zunächst im Porzellanschiffchen in einem schwer schmelzbaren Glasrohre unter Durchleiten eines trokkenen Luftstromes. Dabei ging wieder Vanadin flüchtig, es bildete sich ein am Glase festhaftendes, in verdünnter HCl lösliches braunes bis dunkelgrünes Sublimat. Nebenzu entwich viel Siliciumtetrafluorid und das Glasrohr zeigte sich stark angegriffen. Als ich dann ein entsprechendes Gemenge unter sonst gleichen Bedingungen in einem trockenen, durch Leiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreiten Stickstoffstrome erhitzte, zeigten sich die nämlichen Erscheinungen; es ging wieder Vanadin flüchtig und das Glasrohr wurde unter Entwicklung von SiF_4 stark angegriffen.

Ich habe deshalb das Reaktionsgemenge schliesslich in einem Platinschiffchen, das sich in einem längeren Platinrohr befand, unter Durchleiten von trockenem, sauerstoffreiem Stickstoff erhitzt und die aus dem Rohr entweichenden Gase durch paraffinierte Glasröhren in paraffinierte Waschflaschen geleitet, die nacheinander mit Wasser und Sodalösung beschickt waren. Zur Entfernung der letzten Spuren Wasser wurde das Platinrohr samt Inhalt unter Durchleiten von Stickstoff zuerst gelinde erhitzt, dann wurde die Stelle, an der sich das Platinschiffchen befand, mittels eines grossen Teclubrenners längere Zeit auf Rotglut gehalten. Oeffnet man nach dem Erkalten im Stickstoffstrome rasch das Platinrohr, so bemerkt man am hinteren Teile desselben ein fast farbloses, sehr zerfliessliches Sublimat, das stark nach Fluorwasserstoff riecht. Seine mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung entfärbt ebenso wie der Inhalt der Wasserflaschen geringe Mengen Permanganatlösung, enthält also auch vierwertiges Vanadin. Aus dem Permanganatverbrauch und der Bestimmung von Vanadin und Fluor in der Lösung des flüchtigen

Stoffes müsste sich seine Formel ermitteln lassen. Die Ergebnisse der Analysen waren jedoch bei verschiedenen Versuchen starken Schwankungen unterworfen und deuteten nicht auf eine einheitliche Verbindung hin; vielleicht entsteht ein Gemenge von VOF_3, VOF_2 und fluorärmeren Oxyfluoriden. Die Bildung von Fluoriden des vierwertigen Vanadins muss mit einer Entwicklung von freiem Fluor verbunden sein, dessen Nachweis neben fünfwertigem Vanadin nicht einwandfrei gelang; indessen deutet auf das Auftreten von freiem Fluor u. a. die Tatsache hin, dass das verwendete Platinschiffchen unter dem Einflusse der Fluoriddämpfe stark angerauht wurde.

Die Bedeutung des Fluorcalciums für die aluminothermische Vanadingewinnung.

Der Zusatz von Calciumfluorid erniedrigt nicht nur den Schmelzpunkt der Schlacke und bedingt dadurch eine bessere Trennung derselben vom Metall, sondern das Fluorcalcium setzt sich auch mit dem Vanadinpentoxyd um unter Bildung von Vanadinoxyfluoriden, die für die Reduktion offenbar günstigere Bedingungen bieten als das Oxyd. Ruff und Martin erklären sich die günstige Wirkung des Calciumfluorides nicht so fast mit der Bildung der Oxyfluoride an sich als vielmehr mit der durch die verdampfenden Oxyfluoride bewirkten Durchmischung des Reaktionsgemenges. Wenn diese Auffassung zutreffend wäre, müsste der Zusatz jedes beliebigen indifferenten Stoffes, der nur bei der Reaktionstemperatur vergast, eine gleich günstige Wirkung herbeiführen. Das ist aber keineswegs der Fall; das Calciumfluorid lässt sich nicht einmal durch Chlorcalcium mit gleich gutem Erfolg ersetzen. Ein Gemenge von 100 g V_2O_5, 49 g Al und 20 g wasserfreiem $CaCl_2$ wurde in einem Magnesiumoxydschachte entzündet, das Auftreten dichter brauner Wolken zeigte die Bildung und Verdampfung von Vanadinoxychlorid an, die Ausbeute an Metall (30 g = 53,6% der Theorie) war aber schlecht und sein Gehalt betrug nur 86,7% V. Dagegen lässt sich das Fluorcalcium durch Aluminiumfluorid

bezw. Kryolith ersetzen, ohne dass der Vanadingehalt des Metalls eine nennenswerte Einbusse erleidet, aber die Ausbeute ist schlechter als bei der Verwendung von Calciumfluorid. Kryolith verdampft bei der Reaktionstemperatur unter Dissoziation stärker als Calciumfluorid, durch die lebhafte Gasentwicklung wird viel Metall und Schlacke ausgeschleudert; wahrscheinlich verbindet sich auch das Natriumfluorid des Kryoliths mit Vanadinpentoxyd zu einem Natriumfluooxyvanadat, das nicht bis zu Metall reduzierbar ist.

1. Versuch: Reaktionsgemenge 100 g V_2O_5 + 50 g Aluminiumgries im Kryolithschacht entzündet, starker Auswurf von Schlacke. Der Regulus wog nur 15,7 g (27,9% der Theorie) und enthielt 93,7% V.
2. Versuch: 100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g AlF_6Na_3 im Magnesiumoxydschacht entzündet; blasiger, grob kristallinischer Regulus von 30 g Gewicht (= 53,5% der Theorie) mit 92,4% V.

Erhitzt man Gemenge von Vanadinpentoxyd und Kryolith im Platintiegel, so verflüchtigt sich wie beim Glühen von Vanadinpentoxyd mit Calciumfluorid Vanadin als Oxyfluorid, welches an feuchter Luft in Pentoxyd V_2O_5 übergeht; das Sublimat von V_2O_5 enthält aber merkliche Mengen Aluminium. Gemische von Vanadinpentoxyd und Natriumfluorid in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gaben auch langandauerndem Glühen kein Vanadin ab, bei Anwendung genügender Mengen Fluornatrium erhält man eine weisse kristallinisch erstarrte Schmelze, die sich in Wasser löst und jedenfalls aus Natriumfluooxyvanadat besteht.

Der Zusatz von Fluorcalcium — am besten verwendet man auf 100 g V_2O_5 10 bis 15 g CaF_2 — verbürgt zwar das Gelingen der Reduktion, ist aber für die Gewinnung eines hochprozentigen Metalles nicht unbedingt notwendig. Ich habe nach manchen Misserfolgen einmal, als ich 100 g V_2O_5 mit 50 g Aluminiumgries im Magnesiumoxydschacht ohne alle Zusätze reduzierte, einen Regulus von 42 g Gewicht (74,8% der Theorie) mit 94,7% V erhalten.

Im Anschluss an die Versuche von Ruff und Martin,

welche Vanadintrioxyd V_2O_3 mit Aluminium unter Zusatz von Kohle in Magnesiumoxyd reduzierten, habe ich untersucht, wie die Gegenwart von Calciumfluorid die Reduktion von Vanadintrioxyd durch Aluminium allein beeinflusst. Da sich Gemenge von Vanadintrioxyd und Aluminiumgries bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden lassen, wurde folgendermassen verfahren: An Stelle der sonst verwendeten Blechbüchsen dienten zur Aufnahme des Flusspatschachtes mit dem Reaktionsgemenge hessische Tiegel von 17 cm Höhe und 11 cm Weite. Die gefüllten und bedeckten Tiegel — man kann auch das Reaktionsgemenge mit einer Flusspatschicht bedecken — wurden in einen auf Rotglut erhitzten Rösslerschen Gasofen eingesetzt und darin noch etwa fünfzehn Minuten erhitzt. Dadurch trat in allen Fällen die Reaktion von selbst ein und verlief ziemlich ruhig ohne nennenswerte Verschleuderung von Schlacke. Die Flusspatauskleidung sinterte zusammen, wurde aber nicht flüssig, dagegen bekamen die Tiegel infolge der plötzlichen und starken Erhitzung Risse und liessen sich nur einmal verwenden. Die Reduktion von Vanadintrioxyd mit der berechneten Menge Aluminium bei Gegenwart von Fluorcalcium hat uns immer mit Sicherheit schönes Metall mit zirka 90 bis 92% V, und zwar in sehr guter Ausbeute geliefert, da die Reduktion viel ruhiger verlief als mit V_2O_5. Das Metall enthielt aber stets viel Schlacke, etwa 3 bis 4%; nach dem Abzug derselben erhöht sich der Vanadingehalt auf zirka 96% V. Die Resultate der einzelnen Versuche sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Nr.	Zusammensetzung des Reaktionsgemenges	Ausbeute an V		% Gehalt des Metalles an		
		in g	% der Theorie	V	Schlacke	V nach Abz. der Schlacke
1	30 g V_2O_3 + 11 g Al	12	58,8	92,6	4,3	96,8
2	50 g V_2O_3 + 9 g Al + 20,5 g Ca .	20	58,8	90,5	3,7	94,0
3	100 g V_2O_3 + 32,5 Al + 8 g Ca . .	52	76,4	90,8	2,6	93,2
4	224 g V_2O_3 + 81,8 g Al	136	89,2	91,8	4,5	96,1
5	100 g V_2O_3 + 36 g Al + 10 g CaF_2	65	95,5	92,0	4,2	96,0

Die Versuche Nr. 1—4 wurden im Flusspat-, Nr. 5 im Magnesiumoxydschacht ausgeführt. Die Metalle Nr. 3, 4 und 5 enthielten Aluminium.

Daraus ist zu schliessen, dass es trotz der guten Ausbeuten vorteilhafter ist, Vanadinpentoxyd zur aluminothermischen Reduktion zu verwenden, als Trioxyd, dessen Darstellung aus dem Pentoxyd immerhin Arbeit macht. Das Mehr an Sauerstoff des Vanadinpentoxydes gegenüber dem Trioxyd, das den reaktionsfähigsten Teil des Gesamtsauerstoffes repräsentiert, steigert bei seiner Vereinigung mit Aluminium die Reaktionstemperatur ganz gewaltig; Vanadinpentoxyd bildet selbst das beste Heizmaterial für das Reaktionsgemenge und je höher die Reaktionstemperatur steigt, desto schlackenfreier ist das Metall.

Als Ursache der Misserfolge bei der aluminothermischen Reduktion von Vanadinpentoxyd

ist wenigstens zum grössten Teil ein Gehalt des Vanadinpentoxydes an Alkali zu betrachten. Vanadinpentoxyd wird durch Rösten von Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 hergestellt und dieses durch Fällen von Alkalivanadatlösungen mit Chlorammonium. Das aus alkalihaltigen Lösungen gefällte Ammonvanadat enthält stets Alkali, welches sich, namentlich wenn es in Form von Kalium vorliegt, auch durch wiederholtes Umkristallisieren des Ammonvanadates aus siedender ammoniakalischer Lösung nur schwer völlig entfernen lässt. Ein geringer Gehalt des Vanadinpentoxydes an Alkali ist im allgemeinen schwer festzustellen, macht sich aber dem Kundigen schon durch das Aussehen und das Verhalten beim Erstarren aus geschmolzenem Zustande bemerklich. Ganz reines Vanadinpentoxyd zeigt in amorphem, nicht geschmolzenem Zustande eine hellrotgelbe Farbe und erstarrt aus dem Schmelzfluss in grossen, stark glänzenden Kristallen, die nach völligem Erkalten hellrotbraun gefärbt sind und einen leichten Flächenschimmer aufweisen. In genügend dünner Schicht sind sie klar und durchsichtig. Ihr Pulver ist dunkelgelb, etwa wie das von Bleichromat.

Im Gegensatz dazu ist alkalihaltiges Vanadinpentoxyd in amorphem Zustand schmutzigbraungelb, erstarrt aus der Schmelze bei sehr geringem Alkaligehalt gleichfalls zu stark glänzenden Nadeln, diese sind aber auch nach völligem Erkalten dunkler gefärbt als die des reinen Vanadinpentoxydes. Mit zunehmendem Gehalt an Alkali geht die Farbe der Kristalle immer mehr in dunkelstahlblau über und das Pulver der Kristalle wird schmutzigbraun.

Während ganz reines Vanadinpentoxyd unter starker Volumenkontraktion erstarrt, bildet alkalihaltiges, wenn der letzte Rest der Schmelze erstarrt, Auftreibungen, stark natriumhaltiges zeigt deutlich die Erscheinung des Spratzens. Am besten lässt sich selbst ein sehr geringer Gehalt des Vanadinpentoxydes an Alkali erkennen und zugleich quantitativ bestimmen, wenn man eine Probe davon im Chlorwasserstoffluftstrom bis zur völligen Verflüchtigung des Vanadins erhitzt und dann die Menge und Natur des zurückbleibenden Alkalichlorides feststellt.

Alkalivanadate, im besonderen Alkalimetavanadate, werden durch fein verteiltes Aluminium wohl reduziert, es bildet sich aber kein Metall, sondern nur eine oxydreiche Schlacke; dies wurde bei wiederholten Versuchen festgestellt, gleichviel ob die verwendete Aluminiummenge nur zur Reduktion des Vanadinpentoxydes oder auch des vorhandenen Alkalioxydes ausreichte.

Reduziert man alkalihaltiges Vanadinpentoxyd mit einer für das reine Oxyd berechneten Menge Aluminium, so wird vorzugsweise das freie Vanadinpentoxyd reduziert, während Alkalivanadat in die Schlacke geht, ohne sich an der Reaktion zu beteiligen. Infolgedessen bleibt ein Teil des angewandten Aluminiums unverändert, legiert sich mit dem gebildeten Vanadin und man erhält schliesslich eine Aluminiumvanadinlegierung. Aus alkalihaltigem Vanadinpentoxyd erhält man nur dann praktisch aluminiumfreies Metall, wenn man eine dem Alkaligehalt entsprechende Menge Aluminium weniger verwendet. Bei der Berechnung der in einem derartigen Falle notwendigen Aluminiummenge wurden gute Erfahrungen gemacht, wenn eine dem vorhandenen Alkali entsprechende

Menge Alkalimetavanadat von dem Gewicht des angewandten unreinen Pentoxydes in Abzug gebracht und nur die dem Rest entsprechende Menge Aluminium verwandt wurde, indem das Alkali in Form von Metavanadat gewissermassen als indifferenter Gemengteil des Reaktionsgemisches betrachtet wurde.

500 g eines aus dreimal umkristallisiertem Ammonvanadat dargestellten und für rein gehaltenen V_2O_5 wurden in der üblichen Weise im Fluorcalciumschacht mit 247 g Al und 50 g CaF_2 zur Reaktion gebracht; Ausbeute 200 g Metall, entsprechend 71,3% der Theorie, mit 87,6% V, 1,56% Schlacke und 10,1% Al. Es wurde nunmehr festgestellt, dass das verwendete Vanadinpentoxyd 1,204% Na_2O entsprechend 4,73% $NaVO_3$ enthielt. Zur Reduktion von 183 g desselben Oxydes wurden dann 87 g statt 91 g Aluminium verwendet unter Zusatz von 17 g CaF_2; das gewonnene Metall enthielt 90,0% V, 0,66% Schlacke und nur Spuren von Aluminium. Ausbeute 73 g Metall, entsprechend 71,1% der Theorie.

Versuche zur Verbesserung des bei der aluminothermischen Reduktion erhaltenen Vanadins.

Es wurde zunächst untersucht, ob die Quantität des auf einmal verarbeiteten V_2O_5-Al-Gemenges und im Zusammenhang damit die Reaktionstemperatur von Einfluss auf den Vanadingehalt des erzielten Metalles ist. Mit der Menge der auf einmal verarbeiteten Thermitmischung steigt deren Temperatur, weil die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung relativ geringer werden. Andererseits kann man dieselbe durch geeignete Zusätze variieren. Das Ergebnis der Versuche war, dass eine Steigerung der Reaktionstemperatur durch Verwendung grosser Mengen ohne wärmeverbrauchende Zusätze den Vanadingehalt des Metalles nicht verbessert. Bei der Reduktion von 1 kg V_2O_5 wurde kein besseres Metall erhalten als bei der von 50 oder 100 g V_2O_5. Die Anwendung grosser Mengen Vanadinpentoxyd ohne temperaturmindernden Fluorcalciumzusatz ist nicht einmal zu empfehlen,

weil infolge der lebhaften Vergasung viel Schlacke und Metall ausgeworfen und dadurch die Ausbeute stark beeinträchtigt wird. Als Belege seien folgende charakteristische Versuche zusammengestellt:

Nummer	Zusammensetzung des Reaktionsgemenges	Ausbeute an Metall		Prozentgehalt des Metalls			
		in g	% d. Th.	% V	% Schlacke	% V nach Abzug	% Al, Fe
1	100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g CaF_2	50	89,2	91,3	—	—	—
2	100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g CaF_2	—	—	95,0	1,98	96,9	0,57 Fe 0,68 Al
3	140 g V_2O_5 + 74,7 g Al + 15 g CaF_2	54	64,2	95,1	0,91	96,0	0,87 Fe 0,79 Al
4	640 g V_2O_5 + 320 g Al + 90 g CaF_2	225	62,7	94,3	—	—	—
5	1000 g V_2O_5 + 495 g Al	126	22,5	93,5	1,51	94,9	0,73 Al

Die Versuche Nr. 1 bis 3 wurden im Magnesiumoxydschacht, die Versuche Nr. 4 und 5 im Fluorcalciumschacht ausgeführt. Alles durch aluminothermische Reduktion dargestellte Vanadin enthält etwas Eisen, das aus dem käuflichen Aluminium mit 0,3% Fe stammt, sowie geringe Mengen (ca. 0,2%) Kohlenstoff und weniger wie 0,1% Silicium.

Da es bei Anwendung der berechneten Mengen Aluminium nicht möglich ist, ein oxydfreies Metall zu erhalten, scheint die Reaktion zwischen einem niederen Vanadinoxyde und Aluminium umkehrbar zu sein und mit einem Gleichgewichtszustande zu endigen, etwa folgendermassen:

$$3V_2O_5 + 10\,Al = 4\,Al_2O_3 + 3\,V + 3\,VO + 2\,Al \rightleftarrows 5\,Al_2O_3 + 6\,V.$$

Mit Anwendung aller zu Gebote stehenden Mittel gelingt es nur, das Gleichgewicht zugunsten der rechten Seite im günstigsten Falle so zu verschieben, dass die Zusammensetzung des erhaltenen Metalles den hypothetischen Oxyden V_5O bezw. V_6O entspricht, welche 94,10% V bezw. 95,03% V enthalten würden. Bei Anwendung eines geringen Ueber-

schusses von Aluminium erhält man oxydfreie Vanadinaluminiumlegierungen.

Es bestände noch die Möglichkeit, das aluminothermisch erschmolzene, noch flüssige Metall durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels sekundär vollständig zu desoxydieren. In dieser Absicht wurde auf dem Boden des Fluorcalciumschachtes, wo sich das erschmolzene Metall ansammelt, eine der zu erwartenden Oxydmenge angepasste Quantität Calciumhydrid und darauf das Vanadinpentoxyd-Aluminiumgemisch gebracht. Nach dem Niederschmelzen des Schachtinhaltes machte sich die Reaktion des flüssigen Metalles mit dem Calciumhydrid durch lebhafte Gasentwickelung und Auswurf von Schlacke deutlich bemerkbar, aber das erhaltene Metall, ein blasenfreier Regulus, enthielt nur etwa 91% V.

Ein aussichtsreiches Mittel zur Desoxydation scheint auf den ersten Blick zu sein das sauerstoffhaltige Metall mit Vanadinhydrid zu verschmelzen. Schon Roscoe[1]) hat bemerkt, dass das durch Reduktion von Vanadinchloriden (VCl_3 und VCl_2) mit Wasserstoff gewonnene Vanadinmetall stets etwas Wasserstoff enthält, dessen Menge zwischen 1 und 3% schwankt. Muthmann, Weiss und Riedelbauch[2]) haben Vanadin in Wasserstoff auf 1000 bis 1300° erhitzt und gefunden, dass es hierbei langsam Wasserstoff aufnimmt, und zwar bei genügend langer Dauer des Erhitzens bis zu 16% seines Gewichtes. Das so erhaltene Vanadinhydrid beschreiben sie als schwarzes, an der Luft vollkommen beständiges Pulver mit 13,58% H, was etwa der Formel VH_8 entsprechen würde (berechnet für VH_8 13,50% H). Da dieses Hydrid für den obigen Zweck hervorragend geeignet erschien, habe ich mich mit seiner Darstellung befasst.

Das dazu verwendete Vanadin war teils durch Reduktion von Vanadintrichlorid mit Natrium erhalten (siehe Seite 38) und als solches schon pulverförmig, teils aluminothermisch gewonnen. Letzteres ist wegen seiner grossen Härte (= 7) nur schwer zu pulvern, ohne durch Mörsermaterial verunreinigt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7** (1869) 70.
[2]) Ann. **355** (1907) 58.

zu werden. Es lässt sich aber leicht und ohne Verunreinigung pulvern, wenn man es längere Zeit in sehr verdünnter Schwefelsäure als Kathode verwendet. Grössere Stücke Vanadin umwickelt man dabei mit einem Platindraht, kleinere füllt man in einen Glastrichter, dessen Rohr abgeschnitten ist, und steckt als Stromzuführung einen Platindraht zwischen die Metallstücke. Im Verlaufe der Elektrolyse zerfällt das Metall zu einem Pulver, das unterhalb der Kathode zu Boden fällt und durch Schlemmen und Sieben leicht von gröberen Teilen befreit werden kann. Sein Vanadingehalt ist ungefähr der gleiche wie der des kompakten Metalles, nur enthält es geringe Mengen, 0,6 bis 0,8%, Wasserstoff. Dieser Wasserstoff ist nur mechanisch zwischen den porösen Metallteilchen eingeschlossen, bei gelindem Erhitzen entweicht er unter schwacher Verpuffung, auch durch Erwärmen des wasserstoffhaltigen Pulvers in einer sauerstoffreien Stickstoffatmosphäre lässt er sich vollständig austreiben. Der zur Darstellung des Vanadinhydrides verwendete Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, mit Kalilauge und schwefelsaurer Permanganatlösung gewaschen, zur Entfernung von Sauerstoff über glühendes Kupfer und Platinasbest geleitet und durch konzentrierte Schwefelsäure wiederholt getrocknet. Nach dieser Behandlung konnte er höchstens noch unvermeidliche Spuren von Stickstoff enthalten. Das zu hydrierende Metallpulver befand sich in dünner Schicht in einem grösseren Porzellanschiffchen, dieses wiederum in einem Quarzglasrohr, das unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff in einem Platinwiderstandsofen elektrisch erhitzt wurde. Die in dem Ofen erreichbare Maximaltemperatur betrug nach Messung mit einem Le Chatelierschen Pyrometer ca. 1000°.

Trotz aller angewendeten Vorsicht und dreimaliger Ausführung des Versuches ist es nicht gelungen, ein Vanadinhydrid zu erhalten, und ich bin deshalb zu der Ueberzeugung gelangt, dass es nicht existiert.

Erhitzt man Vanadinpulver in Wasserstoffstrom, so nimmt sein Gewicht wohl zu, aber nur sehr langsam, und die Gewichtszunahme ist annähernd proportional der Zeit und der Menge des darüber geleiteten Wasserstoffs.

Versuch	Vanadinpulver	Dauer des Erhitzens	Gewichtszunahme
1	6,506 g aluminothermisch hergestellt	120 Std.	0,5328 g = 8,19%
2	7,1486 g aus VCl_3 mit Na reduziert	195 „	1,1044 g = 15,45%
3	1,1614 g aluminothermisch hergestellt . .	nicht bestimmt	0,1683 g = 14,49%

Bei Versuch 3 wurde das Vanadin in einem kleinen Porzellanschiffchen zuerst in einem Verbrennungsofen mit Bunsenbrennern, dann in einem engen Quarzglasrohr mit dem Leuchtgassauerstoffgebläse stundenlang erhitzt, bis die Gewichtszunahme bei weiterem Glühen nur noch unbedeutend geworden war.

Das Aussehen des Vanadinpulvers hat sich durch das Erhitzen im Wasserstoffstrome jedesmal stark verändert; es war in ein hellgraues, vollständig glanzloses, etwas zusammengebackenes Pulver übergegangen; die Glasur des Porzellanschiffchens hatte sich nicht nur an den Stellen, die mit dem Vanadin in unmittelbarer Berührung waren, sondern auch an der Aussenseite des Schiffchens grau gefärbt, jedenfalls infolge der Aufnahme von Vanadin und der damit verbundenen Reduktion unter Bildung von Vanadinsilicid. Die Tatsache, dass dies auch an Stellen geschah, die mit Vanadin nicht in direkte Berührung kamen, könne auf eine, wenn auch geringe Verdampfung von Vanadin hindeuten. Die von Vanadin bedeckten Stellen der Glasur waren blasig geworden und blätterten ab. Bei keinem der Versuche wurde das Glühen fortgesetzt, bis völlige Gewichtskonstanz eingetreten war, da man sonst die Schiffchen hätte wochenlang erhitzen müssen, sondern die Versuche wurden abgebrochen, sobald die von Muthmann, Weiss und Riedelbauch angegebene Gewichtszunahme annähernd erreicht war. In getrennten Portionen wurde sodann Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, Stickstoff nach der Methode von Kjeldahl, Vanadin durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Versuch I:

Angew. Subst.	0,4780 g	Gef. 0,0065 g H_2O	entspr. 0,15% H
	0,3768 g	0,0054 g H_2O	0,16% H
	0,1257 g	0,1843 g V_2O_5	78,69% V
	0,5570 g	1,720 ccm nHCl	4,33% N
	0,5413 g	1,450 ccm nHCl	3,77% N

Versuch II:

Angew. Subst.	0,3384 g	Gef. 0,0067 g H_2O	entspr. 0,22% H
	0,4384 g	0,0041 g H_2O	0,10% H
	0,2654 g	0,3806 g H_2O_5	80,51% V
	0,6148 g	0,294 ccm nHCl	5,24% N
	0,2152 g	0,982 ccm nHCl	6,40% N

Versuch III:

Angew. Subst.	0,5324 g	Gef. 0,0118 g H_2O	entspr. 0,25% H
	0,5292 g	0,0066 g H_2O	0,14% H
	0,1197 g	0,1766 g V_2O_5	82,95% V
	0,1011 g	0,303 ccm nHCl	4,20% N

Es enthielt also das Pulver von Versuch

I	im Mittel	0,16% H	4,05% N	78,69% V
II	„ „	0,16% H	5,82% N	80,51% V
III	„ „	0,19% H	4,20% N	82,95% V

Die Gewichtszunahme des Vanadins bei andauerndem Glühen in Wasserstoff rührt also nach diesen Versuchen im wesentlichen von der Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff her, welche, wenn auch nur in sehr geringer Menge, aber doch unvermeidlichen Spuren in dem auf gewöhnliche Weise entwickelten Wasserstoff enthalten sind (der Sauerstoff vornehmlich in Form von Wasserdampf, der durch Vanadin zerlegt wird). Da auch bei der Verbrennung von aluminothermisch hergestelltem Vanadinmetall ein Gehalt desselben an Wasserstoff, im Mittel von 0,16%, festgestellt wurde, muss es zunächst unentschieden bleiben, ob das Ergebnis der Analysen zugunsten wirklich vorhandenen Wasserstoffs oder unvermeidlicher Spuren von Feuchtigkeit gedeutet werden soll. In bezug auf die Angaben von Muthmann wäre es immerhin denkbar, dass das von ihm verwendete

Vanadinmetall infolge seiner Herstellung — es war durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mit Mischmetall gewonnen und enthielt nach einer Analyse von W. Prandtl und B. Bleyer 91 bis 93% Vanadin neben Erden, welche sich mit Wasserstoff leicht zu Hydriden vereinigen — grössere als die hier beobachteten Mengen Wasserstoff aufgenommen hat. Uebrigens gibt Muthmann selbst zu, dass die Gewichtszunahme des Vanadins beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zum Teil einer Oxydation zuzuschreiben sei und dass die Verbrennung des Vanadinhydrides Schwierigkeiten bereitet habe und sich nicht genau ausführen liess; er hat ferner den Gehalt des Wasserstoffs an Stickstoff nicht berücksichtigt. Mir selbst sind bei der Analyse keine Schwierigkeiten begegnet und ich habe nie eine plötzliche Entwickelung grösserer Gasmengen beobachten können.

Infolge der Unmöglichkeit, das Vanadinhydrid zu erhalten, möchte ich dem folgenden Versuche keine besondere Bedeutung beimessen: Ein Gemenge von 53,3 g V_2O_5 und 26,6 g Al wurden im Flusspatschachte, auf einer Unterlage von 19,0 g Vanadinpulver, das nach Analyse 0,66% Wasserstoff enthielt, zur Entzündung gebracht. Die Reaktion verlief heftig und ergab einen blasenfreien Regulus von 31 g Gewicht (= 63,4% der Theorie) mit 92,2% V.

Es soll nicht versäumt werden, hier darauf hinzuweisen, dass die Verschmelzung von sauerstoffhaltigem Vanadin mit Vanadinhydrid, selbst wenn sie ausführbar wäre, nur ein höherprozentiges, aber kein ganz reines Metall zu liefern vermöchte, da auch hier sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem bei der Reaktion gebildeten Wasser und dem Metall einstellen würde.

Die Reduktion von Vanadintrichlorid mit Natrium

ist schon von Roscoe[1]) und Setterberg[2]) ausgeführt worden; ersterer erhielt dabei ein ziemlich unreines Metallpulver mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7** (1870) 82; **8** (1872) 96.

[2]) Öfvers. K. Vet. Acad. Förhandl. **39** 1882 Nr. 10, 13—21.

nur 91,1 % V, letzterer ein solches mit etwa 96 % V.[1]) Die Verunreinigungen des Metalles können auch hier zum grössten Teil nur aus Sauerstoff bezw. niederen Vanadinoxyden bestehen, obwohl eigentlich nur sauerstoffreie Stoffe an der Reaktion beteiligt sind; entweder ist das verwendete Chlorid nicht frei von Oxychlorid gewesen oder es hat der schwer völlig auszuschliessende Luftsauerstoff Oxydation bewirkt. Ich habe diese Darstellungsmethode für Vanadin einer neuen Prüfung unterzogen, weil das Vanadintrichlorid VCl_3, namentlich durch die Bemühungen von O. Ruff und H. Lickfett,[2]) jetzt leichter zugänglich geworden ist als früher und deshalb in grösseren Mengen angewandt werden kann. Als Ausgangsmaterial für seine Darstellung wurde das Vanadintetrachlorid VCl_4 gewählt, welches durch Erhitzen von aluminothermisch erzeugtem Vanadin im Chlorstrom erhalten und durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde das erstemal nach Ruff und Lickfett mit Schwefel erhitzt, später habe ich gefunden, dass sich die Reduktion leichter und schneller durch Zusatz von Schwefelchlorür erreichen lässt. Erwärmt man das Gemenge von Vanadintetrachlorid und käuflichem Schwefelchlorür langsam, so destilliert, während der Kolbeninhalt unter Bildung von Vanadintrichlorid in kurzer Zeit erstarrt, von etwa 80° an eine dunkelrote Flüssigkeit, bestehend aus Schwefelchloriden mit einem geringen Gehalte an Vanadin, wohl in Form von Oxytrichlorid $VOCl_3$; mit steigender Temperatur destilliert überschüssiges Schwefelchlorür und noch etwas Vanadinoxytrichlorid ab. Das Vanadintrichlorid wird schliesslich zur Entfernung der etwa noch vorhandenen Schwefelverbindungen in einem Strome von trockener Kohlensäure erhitzt, bis eine Probe nach der Oxydation keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gibt.

Die Reduktion des Vanadintrichlorides mit Natrium wurde in einem schmiedeeisernen Rohr von 21 cm Länge und 3 cm lichter Weite ausgeführt; die an beiden Rohrenden aufgeschraubten Verschlusstücke liessen sich mit Kupferringen gut

[1]) Berechnet a. d. Sauerstoffaufnahme von 75—75,5 % bei der Oxydation.

[2]) Ber. **44** (1911) 506.

dichten. In dem Rohr konnten bis zu 45 g VCl_3 in einer Portion verarbeitet werden; es wurden stets 10% Natrium mehr angewendet als theoretisch notwendig waren. Das Rohr wurde folgendermassen beschickt: Auf den Boden wurde eine Schicht von geschmolzenem und gepulvertem Chlornatrium festgestampft, darauf das Gemenge von Vanadintrichlorid und Natrium (in kleinen Stücken) geschichtet, festgedrückt und mit einer Schicht von Chlornatrium bedeckt. Das gefüllte und fest verschlossene Rohr wurde dann senkrecht in einen hessischen Tiegel eingesetzt, samt diesem in einen vorher auf Rotglut erhitzten Rösslerschen Gasofen eingesetzt und darin noch 15 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt zuerst zur Entfernung überschüssigen Natriums mit Alkohol behandelt, dann mit heissem Wasser ausgezogen. Das zurückbleibende Metall bestand zum grösseren Teile aus einem feinen schwarzen Pulver, zum kleineren aus Kügelchen von geschmolzenem Metall; durch Schlemmen lassen sich die grösseren Teile leicht von den kleineren trennen. Das Metallpulver wurde schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet.

Das feine schwarze Pulver enthielt durchschnittlich 92% V, schwereres 93 bis 94% V, die Kügelchen 96% V; durch Glühen im Wasserstoffstrome nimmt das Pulver metallisch graue Farbe an. Alle untersuchten Proben enthielten minimale Mengen Eisen, aber kein Natrium.

Ich konnte also durch Reduktion von Vanadintrichlorid mit Natrium kein besseres Metall erhalten wie meine Vorgänger, und auch kein besseres als durch aluminothermische Reduktion; bei der Empfindlichkeit des Vanadintrichlorides gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit und den zahlreichen Manipulationen, denen es im Verlaufe seiner Herstellung und Verarbeitung unterworfen wird, ist es sehr schwer, ein vollständig oxychloridfreies Material zu erhalten.

Ich habe ferner versucht, auch eine andere sauerstoffreie Vanadinverbindung, das Vanadintrisulfid, V_2S_3, zu Metall zu reduzieren; Gemenge von V_2S_3 und Al auch in feinster Verteilung lassen sich indes im Gasofen auf helle Rotglut erhitzen ohne in Reaktion zu treten.

Anhang.

Gelegentlich der Darstellung von Vanadintrichlorid habe ich daran gedacht, vielleicht durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelchlorür auf Vanadinoxyde Vanadintrichlorid in einer Operation erhalten zu können. Indes bekommt man durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Vanadinpentoxyd bei dunkler Rotglut unter Entweichen grosser Mengen von Phosgen ein hellgelbes Destillat, das neben unverändertem Tetrachlorkohlenstoff und dessen Zersetzungsprodukten, C_2Cl_6 und C_2Cl_4, das gesamte Vanadin als Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$, enthält. Mit niederen Vanadinoxyden, wie V_2O_3, setzt sich dagegen Tetrachlorkohlenstoff bei erhöhter Temperatur in komplizierterer Reaktion um unter Bildung dunkelroter Destillate, welche wiederum das gesamte Vanadin, nun aber in Form von Vanadintetrachlorid, VCl_4, enthalten. Mit Schwefelchlorürdämpfen reagiert Vanadinpentoxyd, das noch nicht auf Dunkelrotglut erhitzt ist, leicht unter Reduktion zu schwarzem Vanadintrioxyd, daneben erhält man aber nur ganz geringe Mengen eines violetten Sublimates von Vanadintrichlorid, das zudem noch mit viel Schwefel vermengt ist. Als Darstellungsmethode für Vanadintrichlorid kann somit keine der obigen Reaktionen in Betracht kommen.

Eigenschaften des Vanadinmetalles.

Das auf aluminothermischem Wege hergestellte Vanadinmetall ist hellstahlgrau, von fein bis grob kristallinischem, blätterigem Bruch. Es ist sehr hart (Härte = 7), ritzt Glas und Stahl und lässt sich unter dem Hammer nur schwer zerschlagen. Seine Oberfläche ist gegen die Luft des Laboratoriums beständig, wird aber durch längeres Kochen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure merklich angerauht, ohne dass aber dabei grössere Mengen Vanadin in der Säure in Lösung gingen.

Das spezifische Gewicht wurde an blanken, äusserlich schlackefreien und augenscheinlich kompakten Stücken mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt.

I. Probe mit 95,0% V:

Pyknometer	26,8832 g	26,8829 g
Pyknometer + Metall	35,1204 g	34,1883 g
Metall	8,2372 g	7,3054 g
Pyknometer + Wasser bei 21° .	59,7869 g	59,7841 g
Pyknometer + Wasser + Metall bei 21°	66,6464 g	65,8682 g
	D 21^0 = 5,979	5,981

II. Probe mit 93,5% V:

Pyknometer	26,8836 g
Pyknometer + Metall	48,1056 g
Metall	21,2220 g
Pyknometer + Wasser bei 20° . . .	59,7962 g
Pyknometer + Wasser + Metall bei 20°	77,4736 g
	D 20^0 = 5,987

III. Probe aus VCl_3 mit Natrium gewonnen (geschmolzene Kügelchen mit 96% V):

Pyknometer	26,8844 g	26,8827 g
Pyknometer + Metall . . .	30,3515 g	30,2000 g
Metall	3,4671 g	3,3173 g
Pyknometer + Wasser bei 23°	59,7740 g	bei 20° 59,7892 g
Pyknometer + Wasser + Metall bei 23°	62,6385 g	bei 20° 62,5364 g
	D 23^0 = 5,754	D 20^0 = 5,819

Die hier erhaltenen Werte des spezifischen Gewichtes von Vanadinmetall sind etwas höher, als die von Ruff und Martin für annähernd gleichen Vanadingehalt angegebenen; es wurde gefunden:

Für aluminothermisch erzeugtes Metall mit 95,0% V	D 21^0 = 5,981
Für aluminothermisch erzeugtes Metall mit 93,5% V	D 20^0 = 5,987
Für Metall aus VCl_3 mit Na gewonnen, mit 96,0% V	D 20^0 = 5,819
	D 23^0 = 5,754

Das von Setterberg auf dem letzteren Weg erhaltene Metall hatte die Dichte D $15^0 = 5{,}87$. Die Verunreinigungen des aluminothermisch erzeugten Metalles (niedere Oxyde, Schlackeneinschlüsse) sowie darin vorhandene Hohlräume können den Wert der Dichte nur herabdrücken. Aus der Abhandlung von Ruff und Martin ist nicht zu ersehen, ob sie die gefundenen spezifischen Gewichte ebenso wie die Vanadingehalte auf schlackenfreies Material umgerechnet haben. Ich habe keine derartigen Korrektionen angebracht.

Anhang.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche diente käufliches Ammonvanadat, das mindestens dreimal aus heisser, wässeriger Lösung durch Chlorammonium gefällt, durch vorsichtiges Rösten in Vanadinpentoxyd übergeführt, mit Fluss-, Schwefel- und Salpetersäure abgeraucht und in einer Platinschale geschmolzen wurde. Es ist bei weitem besser für aluminothermische Reduktion nur geschmolzenes und wieder gepulvertes V_2O_5 zu verwenden, da das amorphe nicht geschmolzene Vanadinpentoxyd leicht verstäubt und Neigung zeigt, sich mit dem Aluminiumgries zu entmischen. Es gelangten im Verlaufe der Arbeit ca. 4,5 kg V_2O_5 und 0,5 kg V_2O_3 zur Reduktion; indes habe ich hier als Belege nur diejenigen Versuche ausgewählt, welche in jeder Beziehung als einwandfrei zu bezeichnen waren.

Zur vollständigen Analyse des erhaltenen Metalles wurden einige blanke, äusserlich schlackenfreie Splitter in verdünnter Salpetersäure gelöst, die hinterbleibende Schlacke abfiltriert und gewogen und die Lösung in einer Platinschale zur Trockene verdampft. Das geschmolzene und gewogene V_2O_5 wurde dann mit überschüssiger Soda geschmolzen, die wässerige Lösung der Schmelze von den wenigen Flocken Eisenoxyd abfiltriert und das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat nach der Reduktion mit schwefliger Säure und Vertreiben des Ueberschusses daran durch Kochen unter Durchleiten von Kohlensäure mit einer auf reines Vanadinpentoxyd eingestellten Permanganatlösung wiederholt titriert. Eisen wurde gleichfalls titrimetrisch und Aluminium aus der Differenz bestimmt. Die angegebenen Werte entsprechen dem Mittelwert von zwei gut untereinander übereinstimmenden Parallelanalysen.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Abschnitte. In dem ersten wird die Bedeutung des Vanadinmetalls für die Technik auf Grund der neuesten Literatur geschildert, der zweite Teil enthält experimentelle Untersuchungen über die Darstellung von Vanadin. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen waren folgende:

1. Das Calciumfluorid, das nach den Untersuchungen von W. Prandtl und B. Bleyer die Vanadingewinnung sehr günstig beeinflusst, setzt sich mit dem Vanadinpentoxyd beim Erhitzen um unter Bildung von Oxyfluoriden, welche für die Reduktion offenbar günstigere Bedingungen bieten. Die Reduktion von Vanadintrioxyd mit Aluminium bei Gegenwart von Fluorcalcium liefert auch ein hochprozentiges Vanadinmetall, das aber viel schlackenreicher ist als das aus Vanadinpentoxyd erzeugte; im letzteren Falle steigt die Reaktionstemperatur viel höher an und bewirkt eine bessere Trennung von Metall und Schlacke.
2. Ein grosser Teil der Misserfolge früherer Forscher dürfte auf die Anwesenheit von Alkalivanadat zurückzuführen sein, welches durch Aluminium nicht bis zu Metall reduzierbar ist.
3. Versuche, das aluminothermisch erschmolzene Vanadinmetall durch Zusätze vollständig zu desoxydieren, sind erfolglos geblieben. Die Absicht, das von Muthmann, Weiss und Riedelbauch beschriebene Vanadinhydrid zur Desoxydation zu verwenden, war nicht ausführbar, da festgestellt werden musste, dass ein Vanadinhydrid nicht existiert.

4. Die Darstellung von Vanadinmetall aus sauerstoffreien Vanadinchloriden, insbesondere aus Vanadintrichlorid durch Reduktion mit Natrium, hat trotz der Anwendung grösserer Mengen Vanadintrichlorid kein besseres Ergebnis gehabt als die Versuche früherer Forscher. Schliesslich wurde auch das spezifische Gewicht der dargestellten besten Vanadinsorten bestimmt und im Einklang mit den Angaben älterer Forscher, aber nicht im Einklang mit den Angaben von Ruff und Martin, gefunden.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Manz, wurde am 14. Februar 1888 zu München geboren, wo ich die Volksschule und das Theresiengymnasium besuchte, das ich im Juli 1907 absolvierte. Im Herbst 1907 wurde ich an der Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität immatrikuliert und habe mich dem Studium der Chemie zugewandt. Vom Sommersemester 1908 bis zum Sommersemester 1910 habe ich am Laboratorium für angewandte Chemie derselben Universität praktisch gearbeitet, wo ich im Jahre 1910 das Verbandsexamen bestand. Vom Wintersemester 1910/11 bis zum Sommersemester 1912 war ich im Chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften als Privatassistent von Herrn Professor Dr. phil. Wilhelm Prandtl tätig und habe während dieser Zeit die vorliegende Arbeit ausgeführt.